

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2011 (15.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/110322 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/26 (2006.01)

(74) Anwalt: **TRAGSDORF, Bodo**; Heinrich-Heine-Strasse
3, 06844 Dessau-Rosslau (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/001116

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2011 (08.03.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2010 011 347.6 12. März 2010 (12.03.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **DGE DR.-ING. GÜNTHER ENGINEERING GMBH** [DE/DE]; Hufelandstraße 33, 06886 Wittenberg (DE).

(72) Erfinder; und

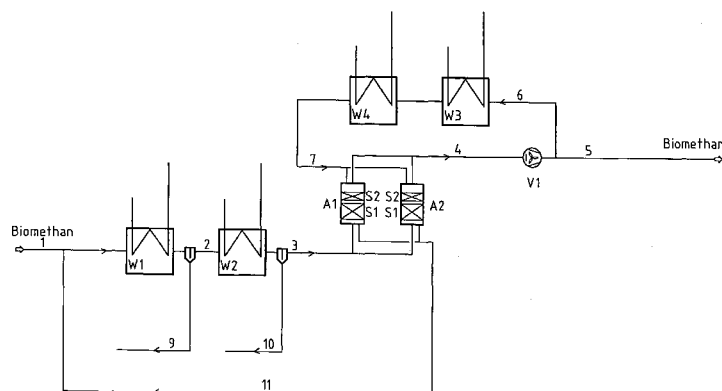
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GÜNTHER, Lothar** [DE/DE]; Tattenkofener Strasse 25, 82538 Geretsried (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE ABSORPTIVE DRYING OF PURIFIED BIOGAS AND FOR REGENERATING LADEN ADSORBENTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ADSORPTIVEN TROCKNUNG VON GEREINIGTEM BIOGAS UND REGENERIERUNG BELADENER ADSORPTIONSMITTEL



Biomethan = Biomethane

(57) Abstract: The invention relates to a method for the adsorptive drying of purified biogas and for regenerating laden adsorbents, wherein the dried biogas is forwarded for further usage. Proceeding from the drawbacks of the known prior art, a method is to be provided in which no foreign matter can enter the purified biogas, the content of methane in the gas to be purified remains virtually unchanged and the effort involved in regenerating the laden adsorbent is reduced. According to the invention, drying and regeneration are carried out as a closed biogas cycle, wherein separate layers on the basis of silica gel and molecular sieves are used as the adsorbent, wherein the biogas to be dried flows first through the silica gel layer. In order to regenerate the adsorbent, exclusively heated, dried biomethane having a temperature of up to 150°C is used which, after contact with adsorbent, is recirculated to the outflow of purified biogas. Once regeneration has been effected, the bed is cooled by means of biomethane, which is subsequently recirculated to the outflow of purified biogas. Methane-containing water accumulating during drying and regeneration is recirculated to the biogas generation and/or purification.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/110322 A1



RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas und Regenerierung beladener Adsorptionsmittel, wobei das getrocknete Biogas einer weiteren Verwendung zugeführt wird. Ausgehend von den Nachteilen des bekannten Standes der Technik soll ein Verfahren geschaffen werden, bei dem keine Fremdstoffe in das gereinigte Biogas gelangen können, der im zu reinigenden Gas enthaltene Anteil an Methan nahezu unverändert enthalten bleibt und der Aufwand zur Regeneration des beladenen Adsorptionsmittels verringert wird. Als Lösung wird vorgeschlagen, dass Trocknung und Regeneration als geschlossener Biogas-Kreislauf geführt werden, wobei als Adsorptionsmittel getrennte Schichten auf Basis Silicagel und Molekularsiebe eingesetzt werden, wobei das zu trocknende Biogas zuerst die Silicagelschicht durchströmt. Zur Regenerierung des Adsorptionsmittels wird ausschließlich erwärmtes getrocknetes Biomethan mit einer Temperatur von bis zu 150°C eingesetzt, das nach dem Kontakt mit Adsorptionsmittel wieder in den Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zurückgeführt wird. Nach erfolgter Regenerierung wird die Schüttung mittels Biomethan abgekühlt, das anschließend wieder in den Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zurückgeführt wird. Während der Trocknung und Regenerierung anfallendes methanhaltiges Wasser wird wieder der Biogas-erzeugung und/oder -reinigung zugeführt.

Verfahren zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas und Regenerierung beladener Adsorptionsmittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas (so genanntes Biomethan) und Regenerierung beladener Adsorptionsmittel, wobei das getrocknete Biogas einer weiteren Verwendung, z.B. durch Einspeisung in ein herkömmliches Erdgasnetz, zugeführt wird.

Biogas kann nach unterschiedlichen Verfahren gereinigt werden, mit dem Ziel ein Gas mit einem relativ hohen Anteil an Methan, im Bereich von 90 bis 99 Vol.-%, zu erhalten.

Nach der Reinigung kann Biomethan als Restbestandteile noch Kohlendioxid (0,1 bis 4 Vol.-%), Wasserstoff (0,01 bis 0,2 Vol.-%), Stickstoff und Sauerstoff (0,2 bis 4 Vol.-%) und Wasser (1 bis 3 Vol.-%) enthalten. Weitere Komponenten, wie z.B. H_2S , NH_3 , sind ggf. noch im Bereich von 1 bis 5 ppm enthalten. In Abhängigkeit vom Vergärungsprozess sind im gereinigten Biogas (Biomethan) noch Anteile an aromatischen oder anderen Kohlenwasserstoffen, in Mengen bis zu 1.000 ppm, enthalten, deren Zündpunkte deutlich unter dem von Methan liegen.

Für eine weitere Verwendung von Biomethan, z.B. zur Einspeisung in ein Erdgasnetz, ist es erforderlich im Gas enthaltenes Wasser bis auf einen Grenzwert von unter 40 mg/Nm³ zu entfernen.

Zur Trocknung bzw. Entfeuchtung von Biogas sind bereits Verfahren zur Kühlung und Kondensation sowie zur Adsorption und Absorption bekannt. Die Kühlung erfolgt meist innerhalb erdverlegter Leitungen, die am tiefsten Punkt mit einem Kondensatabscheider versehen sind. Erforderlichenfalls können zusätzlich noch Wasserkühler eingesetzt werden. Adsorptionsverfahren erfolgen unter Verwendung spezieller Adsorptionsmittel, wie Aktivkohle, Molekularsiebe oder Silicagel. Nach der Beladung können die Adsorbentien durch Erhitzung regeneriert werden.

Absorptive Verfahren (EP 0 907 400 B1) arbeiten mit einem Lösungsmittel, wie Triethylenglykol, wobei durch Gaswäsche im Gas enthaltenes Wasser Triethylenglykol gelöst wird, das anschließend bei einer Temperatur von 200°C wieder regeneriert werden kann.

Diese Verfahrensweise ist sehr energieaufwendig, da im Triethylenglykol gebundenes Wasser verdampft (abdestilliert) werden muss. Da Methan in Triethylenglykol löslich ist (ca. 30g/l bei 1 bar und 25°C) muss mit Methanverlusten gerechnet werden.

In der DE 103 59 959 B4 wird vorgeschlagen, zur Regeneration des feuchten Trocknungsmittels Triethylenglykol ungetrocknetes, feuchtes Biogas zu verwenden.

Aus der DE 20 2008 012 371 U1 ist eine Vorrichtung zur adsorptiven Trocknung von Biogas in einem Festbett (Molekularsiebe) bekannt, wobei Elektroden zum Einsatz kommen, die zur

Erwärmung des Festbettes mit einem HF-Generator zur Einspeisung von HF-Spannung verbunden sind. Die zusätzliche Erwärmung des Feststoffbettes mittels HF-Energie ist mit einem erhöhten Aufwand verbunden. Außerdem besteht ein erhebliches Sicherheitsrisiko, da im Bio- oder Erdgas bestimmte Stoffe enthalten sein können, die zur Selbstentzündung neigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas mit einem Methangehalt von mindestens 90 Vol.-% und Regenerierung beladener Adsorptionsmittel zu schaffen, bei dem keine Fremdstoffe in das gereinigte Biogas gelangen können, der im zu reinigenden Gas enthaltene Anteil an Methan nahezu unverändert enthalten bleibt, und der Aufwand zur Regeneration des beladenen Adsorptionsmittels verringert wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die im Anspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Verfahrensweise sind Gegenstand der Ansprüche 2 bis 10.

Zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas (Biomethan) werden als Adsorptionsmittel getrennte Schichten auf Basis Silicagel und Molekularsiebe eingesetzt, wobei das zu trocknende Biogas zuerst die Silicagelschicht durchströmt. Vorzugsweise besteht die Schicht aus Silicagel aus zwei Schichten, einer unteren makroporösen und einer oberen mesoporösen Schicht. Das Volumenverhältnis erste Schicht „Silicagel“ zu zweite Schicht „Molekularsiebe“ beträgt 20:1 bis 3:1, vorzugsweise 12:1 bis 8:1. Dieses ist abhängig vom Wassergehalt des zu trocknenden Biogases (Biomethan). Je höher der Wassergehalt im zu trocknenden Biogas, desto größer ist dieses Verhältnis.

Die Schicht aus Silicagel kann auch aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Silicagele gebildet werden, wobei der Raum zwischen diesen beiden Schichten über eine externe Wärmequelle erwärmt wird. Dies kann über eine installierte Zwischenheizung erfolgen.

Mit dieser Maßnahme lassen sich Wassergehalte im Biogas von unter 10 mg/Nm³ und Taupunkte von -60 °C bis -80 °C erreichen.

Das zu trocknende Biogas wird bevorzugt drucklos durch den Adsorber gepumpt. Erforderlichenfalls kann auch ein Druck von bis zu 1 bar angewendet werden. Vor der Trocknung des gereinigten Biogases (Biomethan) sollte der Wassergehalt bereits bis auf 5 g/Nm³ reduziert werden. Dies kann beispielsweise durch Kühlung erfolgen. Ohne vorherige Trocknung ist eine entsprechend größere Dimensionierung der Adsorber erforderlich. Die Adsorptionsdauer beträgt 12 bis 14 Stunden. Innerhalb dieser Zeit lässt sich der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis auf deutlich unter 20 mg/Nm³ verringern.

Zur nachfolgenden Regenerierung des Adsorptionsmittels wird ausschließlich erwärmtes getrocknetes Biomethan eingesetzt, das nach dem Kontakt mit Adsorptionsmittel wieder in den Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zurückgeführt wird. Die Erwärmung erfolgt vor-

zugsweise auf eine Temperatur von ca. 110 bis 150°C in einem separaten Wärmetauscher mittels eines Wärmeträgers, wie Thermalöl oder Warmwasser oder Dampf. Hierzu ist eine exakte Temperaturführung erforderlich, um eine Selbstentzündung von im Biomethan enthaltenen Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Die Temperatur des Wärmeträgers sollte 200°C nicht übersteigen. Während der Regenerierung der Schüttung wird die Temperatur des austretenden Biomethans kontinuierlich gemessen. Diese liegt während der Regeneration in einem Bereich von 20 bis 30°C. Steigt die Austrittstemperatur auf 40 bis 50°C an, so wird die Zufuhr von Biomethan abgeschaltet und der Regenerationsprozess beendet.

Vorteilhaft ist es, wenn der Adsorber zu Beginn der Regenerierung mindestens im unteren Bereich erwärmt wird. Dies kann über einen Doppelmantel oder eine Heizschlange erfolgen, die von einem Wärmeträgermedium durchströmt werden. Eine zusätzliche Erwärmung des Adsorbers während der ersten Stunde der Regenerierung ist bereits ausreichend.

Die Dauer der indirekten Beheizung des Adsorbers sollte mindestens 30 Minuten betragen. Das Wärmeträgermedium sollte eine von Temperatur 70 bis 180°C haben.

Die zu beheizende Fläche sollte mindestens 10% der Adsorberhöhe betragen.

Unter diesen Bedingungen zeigte sich, dass bei gleichem Wärmeeintrag die Trocknungszeit für die beladene Schüttung um bis zu 50% reduziert werden kann. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass die erforderliche Wärme zur Aufheizung der Adsorber schneller als bisher üblich über den Trocknungsgasstrom eingetragen wird. Damit verläuft im Bereich der makroporösen Silicagele, also dort, wo die größte Wassermenge gebunden ist, der Trocknungsprozess wesentlich effektiver. Die indirekte Heizung des Adsorbers während des Trocknungsschrittes ist nur über einen Zeitraum von bis zu 1 Stunde erforderlich. Danach kann die Heizung ausgeschaltet werden.

Für einen unmittelbaren Wiedereinsatz des Adsorbers zur Trocknung von gereinigtem Biogas (Biomethan) ist eine Abkühlung der Schüttung auf Normaltemperatur erforderlich. Hierzu wird gereinigtes Biogas (Biomethan) verwendet, das in einem separaten Wärmetauscher bis auf 5 bis 15°C abgekühlt und durch die Schüttung geleitet wird. Nach ca. zwei Stunden ist die Temperatur der Schüttung wieder im gewünschten Bereich. Das zur Regeneration und Kühlung verwendete Biomethan wird wieder dem Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zugeführt. In den einzelnen Prozessstufen, Vortrocknung und Regenerierung, wird anfallendes Wasser gesammelt und wieder in den Kreislauf zur Erzeugung und/oder Reinigung von Biogas zurückgeführt.

Der Vorteil des vorgeschlagenen Verfahrens besteht in einem geschlossenen Biogas-Stoffkreislauf. Da die Regeneration des Adsorptionsmittels ausschließlich mit gereinigtem Biogas erfolgt, können absolut keine Fremdstoffe während der Trocknung in das Biomethan gelangen. Das getrocknete Biomethan kann somit problemlos, ggf. nach erfolgter Druckerhöhung, in ein Erdgasnetz eingespeist oder einer anderweitigen Verwendung zugeführt wer-

den. Bei einer Rückführung des während der Trocknung anfallenden Kondensates in eine Vorstufe zur Biogaserzeugung entstehen keine Methanverluste. Diese Verfahrensweise ist somit sehr wirtschaftlich. Die gewählte Kombination der Zusammensetzung der Adsorberschüttung ist in ihrer Aktivität auf die abzutrennende Wassermenge und die Regenerationsbedingungen abgestimmt. Der Wassergehalt im gereinigten Biogas (Biomethan) lässt sich somit von ca. 5 g/Nm³ bis auf mindestens 10 mg/Nm³ oder noch darunter verringern, wobei die Zeitdauer bis zur maximalen Beladung und die Zeitdauer für eine thermisch schonende Regeneration (Temperatur max. bis 150°C) und Kühlung der beladenen Schüttung in etwa gleich gehalten werden können. Unter thermisch günstigeren Bedingungen, indirekte Beheizung des Adsorbers, kann die Regenerationsdauer für die beladenen Adsorbersäule noch weiter verringert werden.

Der während der Beladung stattfindende Massetransfer, die Übertragung des Wassers vom Biogas auf die Adsorbentien, verschiebt sich, bis das Ende der Adsorbersäule erreicht ist und es zum Durchbruch des feuchten Biogases kommt, was jedoch in der Praxis durch eine vorzeitige Beendigung ausgeschlossen wird. Durch die am Ende angeordnete Schüttung Molekularsiebe verlängert sich die wirksame Massetransferzone. Die Wasseraufnahme erfolgt zuerst über das Slicagel bis zum Gleichgewicht. Von der nachfolgenden Schicht Molekularsiebe wird Wasser zwar langsamer aufgenommen, aber die Beladungskapazität erhöht sich insgesamt und ermöglicht das Erreichen der geringen Restgehalte an Wasser von ca. 10 mg/Nm³. Bei Erreichen dieses Wertes wird die Trocknung beendet, ohne die Obergrenze der Aufnahmekapazität zu erreichen. Dadurch wird eine ausreichende Regenerierung der Molekularsiebe bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (max. bis 150°C) erst möglich. Höhere Regenerationstemperaturen würden aufgrund der Selbstentzündungsgefahr den Einsatz von Biomethan verbieten.

Durch Anlegen eines Unterdruckes während der Regeneration kann die Entfernung von Wasser verbessert werden und es kann gegebenenfalls mit geringeren Regenerationstemperaturen gearbeitet werden.

Die Erfindung wird nachstehend an zwei Beispielen erläutert. In der zugehörigen Zeichnung ist das Funktionsschaltbild einer Anlage zur Durchführung des Verfahrens dargestellt.

Beispiel 1

A: Trocknung:

Aus biologischem Abfallmaterial in einem Fermenter erzeugtes Biogas wird von unerwünschten Nebenbestandteilen gereinigt, wobei enthaltenes Kohlendioxid mittels einer drucklosen Aminwäsche entfernt wird. Aus der Waschkolonne werden 30 Nm³/h an gereinigtem Biogas, sogenanntem Biomethan mit einer Temperatur von 38°C abgezogen. Das Biomethan hat folgende Zusammensetzung:

CH ₄	95,2 Vol.-%
CO ₂	0,5 Vol.-%
H ₂ O	4,0 Vol.-%
O ₂	0,1 Vol.-%
N ₂	0,2 Vol.-%
H ₂ S	2 ppm
NH ₃	1 ppm

Das über die Leitung 1 abgezogene Biomethan wird in einem ersten Wärmetauscher W 1 auf ca. 22°C und anschließend über die Leitung 2 zum nachgeschalteten, zweiten Wärmetauscher W2 geleitet und in diesem bis auf 5°C abgekühlt. Dadurch wird der Wasseranteil im Biomethan von ursprünglich 19.500 mg/Nm³ bis auf 5.035 mg/Nm³ reduziert. Über die Leitungen 9 und 10 wird abgeschiedenes Wasser in einen nicht näher gezeigten Behälter abgeführt, gegebenenfalls zwischengelagert und wieder der Biogaserzeugung oder -reinigung zugeführt.

Die Menge an Biomethan verringert sich auf 28,99 Nm³/h. Das über die Leitung 3 abgeführte Biomethan hat sich in seiner Zusammensetzung wie folgt verändert:

CH ₄	98,52 Vol.-%
CO ₂	0,52 Vol.-%
H ₂ O	0,66 Vol.-%

Zur Trocknung des Biomethans sind nachfolgend zwei identische Adsorber A1 und A2 mit einer Schütthöhe von 700 mm und einem Durchmesser von 300 mm angeordnet, die abwechselnd zur Trocknung des Biomethans eingesetzt und nach erfolgter Beladung einer Regeneration unterzogen werden. Während sich der eine Adsorber im Trocknungsbetrieb befindet wird der andere Adsorber regeneriert.

Beide Adsorber A 1 und A2 enthalten eine lose Schüttung, bestehend aus zwei unterschiedlichen Adsorbentien S1 und S2. Die untere Schüttung S1 besteht aus 20 l Silicagel mit einem mittleren Porendurchmesser von >50 bis 100 nm (Makroporen) und 30 l Silicagel mit einem mittleren Porendurchmesser von 25 nm (Mesoporen), die durch einen gasdurchlässigen Boden getrennt sind. Die Öffnungen im Boden sind so klein, dass ein Vermischen unterschiedlicher Silicagelpartikel ausgeschlossen ist.

Oberhalb der mesoporösen Silicagelschüttung ist eine Schüttung S2 aus Molekularsieben (Zeolithen) mit einem Porendurchmesser von 0,4 nm angeordnet, in einer Menge von 5 l. Die Silicagelschüttung und die Molekularsieve sind durch einen gasdurchlässigen Boden getrennt, sodass sich die Partikel nicht vermischen können. Das Verhältnis von Schüttung S1:Schüttung S2 beträgt 50:5 = 10.

Im kontinuierlichen Betrieb wird das Biomethan über die Leitung 3 einem der beiden Adsorber A1 oder A2 zugeführt, z.B. dem Adsorber A1, und während des Kontaktes mit den Ad-

sorbentien getrocknet. Gleichzeitig, also parallel, wird der andere Adsorber A2, der zwischenzeitlich beladen wurde, regeneriert.

Das zu trocknende Biomethan strömt nach dem Verlassen des zweiten Wärmetauschers W2 mit einer Temperatur von 5°C von unten durch die Schüttung in der Adsorbersäule A1 und wird am Kopf des Adsorbers A1 über die Leitung 4 abgezogen. Die Trocknung erfolgt an sich drucklos, es liegt nur der Saugdruck zur Förderung des Gasstromes an, der ca. 10 mbar beträgt.

Entsprechend dem konkreten Anwendungsfall werden die Dimensionierung der Adsorbersäule und die Strömungsgeschwindigkeit experimentell ermittelt, unter Berücksichtigung einer möglichst effektiven Massetransferzone.

Die spezielle Auswahl und Zusammensetzung der Adsorptionsmittel ermöglicht eine relativ lange Nutzungsdauer. Erst nach einer Adsorptionsdauer von 14 Stunden kommt es zum Durchbruch des feuchten Gases mit der Folge der Umleitung des Gasstromes auf die andere, zwischenzeitlich regenerierte Adsorbersäule 2. Während der ersten 14 Stunden der Adsorption beträgt der Wasseranteil im getrockneten Biomethan nur noch 10 mg/Nm³ (Taupunkt -63°C). Das über die Leitung 5 nach erfolgter Verdichtung abgezogene getrocknete Biomethan (Temperatur ca. 25°C) kann direkt in ein Erdgasnetz eingespeist werden.

Würde man die Adsorptionsdauer um ca. 1 Stunde, auf 15 Stunden, verlängern, so erhöht sich der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis auf 153 mg/Nm³ (Taupunkt -40°C).

B: Regeneration

Während der in der einen Adsorbersäule A1 stattfindenden Trocknung des Biomethans wird die beladene Adsorbersäule A2 wie folgt regeneriert:

In die Leitung 4 zur Abführung des getrockneten Biomethans ist nach dem Verdichter V1 eine absperrbare Abzweigleitung 6 eingebunden, über die 5 m³/h getrocknetes Biomethan ausgekreist werden. Dieser Teilstrom wird durch einen dritten Wärmetauscher W3 geleitet und bis auf eine Temperatur von ca. 120°C erwärmt und über die Leitung 7 zu dem zu regenerierenden Adsorber geleitet. Der heiße Teilstrom getrocknetes Biomethan wird zur Regeneration der Adsorberpartikel von oben durch die beladene Adsorbersäule A2 geleitet und nimmt dabei unter Abkühlung die in diesen Partikeln enthaltene Feuchtigkeit auf. Der für die Regenerierung bestimmte Teilstrom wird mit einem Druck von 40 mbar durch die Adsorbersäule gepumpt.

Nach einer Regenerationsdauer von ca. 12 Stunden besitzt die Adsorberschüttung wieder eine ausreichende Beladungskapazität. Das mit Feuchtigkeit beladene Biomethan wird im Kreislauf wieder dem zu trocknenden Biomethangasstrom zugeführt.

Für einen unmittelbaren Wiedereinsatz der Adsorberschüttung zur Trocknung ist jedoch noch eine Abkühlung der Adsorbentien erforderlich. Hierzu wird das über die Leitung 6 ausge-

kreiste getrocknete Biomethan nicht erwärmt sondern direkt über einen vierten Wärmetauscher W4 geleitet und in diesem bis auf ca. 10°C abgekühlt und durch die Schüttung im Adsorber A2 geleitet. Der Transport des abgekühlten Biomethans erfolgt über die Leitung 7. Das zur Abkühlung verwendete Biomethan wird über die Leitung 11 wieder in den Biome-thankreislauf zurückgeführt. Nach einer Kühldauer von 2 Stunden erfolgt die Umschaltung von Adsorber A1 zu Adsorber A2. Nunmehr wird der beladene Adsorber A1 regeneriert und der Adsorber A2 zur Trocknung eingesetzt.

Bezogen auf die Einsatzmenge an zu trocknendem Biomethan (ca. 30 Nm³/h) werden über die Leitungen 9 und 10 1,2 l/h an Wasser mit einem Methangehalt an 28 g/l ausgetragen. Das Wasser kann gesammelt und dann direkt wieder der Biogasreinigung als Waschwasser zugeführt werden. Die im Kondensat enthaltene Methanmenge beträgt 0,034 kg/h bzw. 0,024 Nm³/h. Dies entspricht einem Anteil von 0,084 % der zu trocknenden Methanmenge. Der Vorteil dieser Verfahrensweise ist, dass keine Methanverluste auftreten. Bei Anlagen mit einer Trocknung von ca. 5.000 Nm³/h Biomethan würde es ansonsten zu Methanverlusten in Höhe 4 Nm³/h kommen.

Beispiel 2

Die Regeneration der beladenen Adsorbersäule wird unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 durchgeführt, wobei zusätzlich während der ersten Stunde der untere Abschnitt (bis zu einer Höhe von ca. 300 mm) der Adsorbersäule mit einem flüssigen Wärmeträger mit einer Temperatur von 150°C erwärmt wird. Gleichzeitig werden wie im Beispiel 1 5 m³/h ge-trocknetes Biomethan mit einer Temperatur von ca. 120°C und einem Druck von 40 mbar durch die Schüttung der Adsorbersäule geleitet.

Durch die indirekte zusätzliche Erwärmung wird der Trocknungsprozess für die Silicagel-Schüttung beschleunigt, die den größeren Anteil an Wasser bzw. Feuchtigkeit enthält. Da durch die Erwärmung der Adsorbersäule bereits ein Teil der im Silicagel enthaltenen Feuchtigkeit ausgetrieben wird, kann die im Trocknungsgas (Biomethan) enthaltene Wärme somit effektiver für die weitere Trocknung der Schüttung genutzt werden, da der Adsorber durch die indirekte Erwärmung bereits in dem Bereich, wo sich der größte Anteil an Feuch-tigkeit befindet, aufgeheizt wird.

Nach einer Trocknungsdauer von ca. 8 Stunden hat die Adsorberschüttung wieder eine aus-reichende Beladungskapazität erreicht und wird analog wie im Beispiel noch zwei Stunden gekühlt. Nach 10 Stunden Regeneration ist die Adsorberschüttung wieder voll einsatzfähig. Beim nachträglichen Einsatz der Adsorbersäule zeigte sich, dass die Schüttung im Vergleich zu Beispiel 1 eine deutlich höhere Beladungskapazität besitzt.

Während der ersten 14 Stunden der Adsorption des zu trocknenden Biogases beträgt der Wasseranteil im getrockneten Biomethan nur noch 4 mg/Nm³ (Taupunkt -70°C). Bei einer

Verlängerung der Adsorptionsdauer um ca. 1 Stunde, auf 15 Stunden, erhöht sich der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis auf 10 mg/Nm³ (Taupunkt -63°C).

Dieses Beispiel zeigt, dass bei Anwendung einer indirekten Adsorberbeheizung eine deutlich bessere Trocknung mit geringeren Wassergehalten und kürzerer Trocknungszeit erreicht werden kann.

Beispiel 3

Bei gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 2, wird jetzt die Regenerationstemperatur von 120 auf 140°C erhöht.

Unter diesen Bedingungen beträgt der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis zu 10 Stunden 50 bis 80 mg/Nm³, danach steigt dieser in 1 Stunde auf 160 mg/Nm³.

Damit wird gezeigt, dass trotz höherem Energieaufwand von Beispiel 2 nur eine geringe Verbesserung der Trocknung erreicht werden kann. Bei der Verwendung höherer Regenerationstemperaturen kommt es zur Schädigung der Adsorberschüttung. Eine Erhöhung der Trocknungsgasmenge über Leitung 4 von 5 auf 10 Nm³/h verringert den Wassergehalt im getrockneten Biomethan während der ersten 10 Stunden auf 40 bis 70 mg/Nm³, erfordert aber die doppelte Regenerationsleistung.

Vergleichsbeispiel 1

Im Unterschied zu Beispiel 1 wird zur Trocknung des feuchten Biomethans nur eine Schüttung, bestehend aus 55 l Silicagel mit einem Porendurchmesser von 25 nm, verwendet.

Unter gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 kommt es nach einer Adsorptionsdauer von 10 Stunden bereits zum Durchbruch des feuchten Gases.

Im getrockneten Biomethan wurde während der Adsorptionsdauer ein Restgehalt an Wasser von 100 bis 120 mg/Nm³ ermittelt.

Vergleichsbeispiel 2

Bei gleichen Bedingungen, wie im Beispiel 2, werden jetzt als Trocknungsmittel 20 l Silicagel mit einem Porendurchmesser von 50-100 nm und darüber nur 35 l Silicagel mit einem Porendurchmesser von 25 nm verwendet.

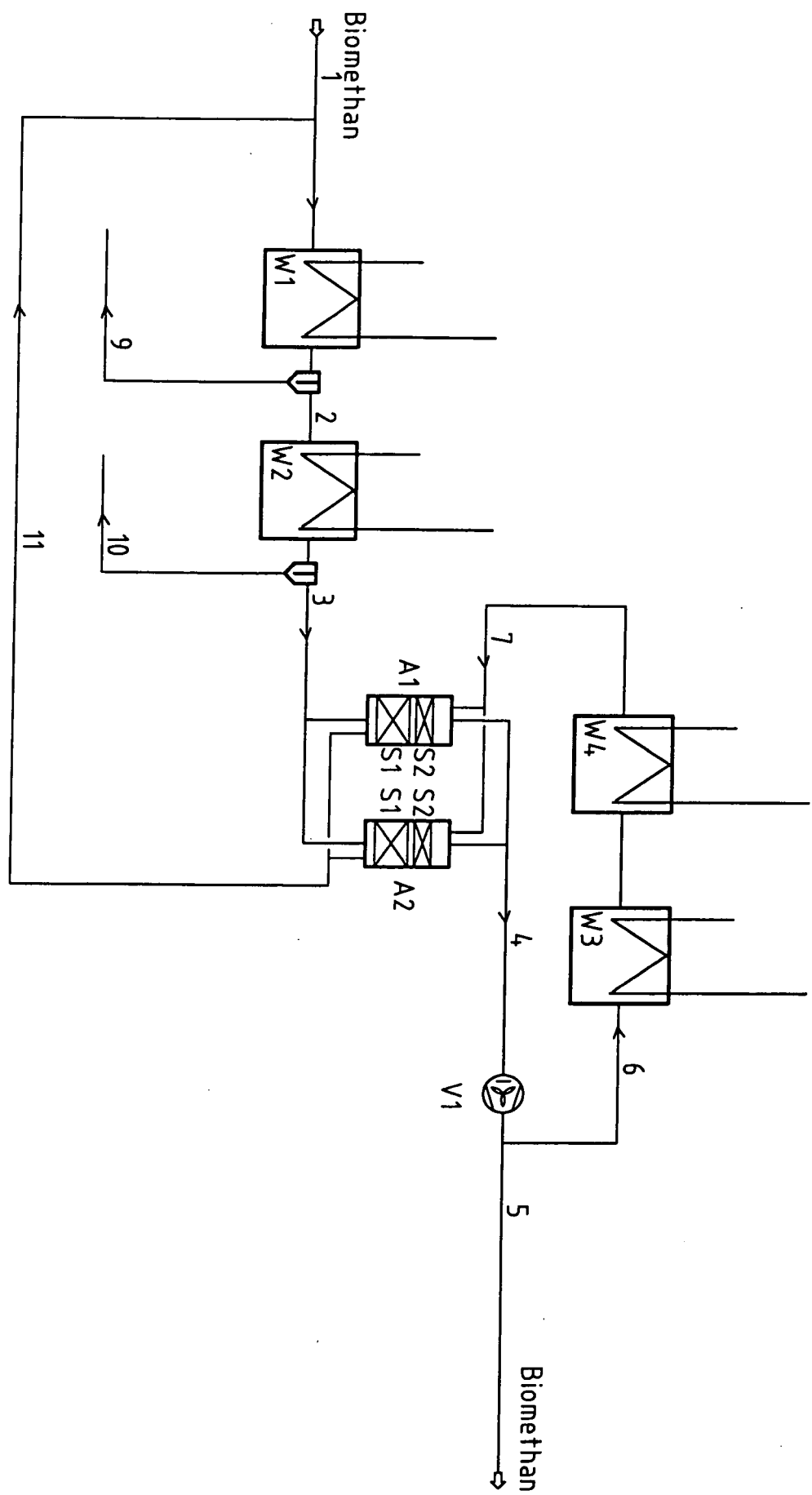
Unter diesen Bedingungen beträgt der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis zu 12 Stunden 40 bis 50 mg/Nm³, danach steigt dieser in 1 Stunde auf 145 mg/Nm³.

Patentansprüche

1. Verfahren zur adsorptiven Trocknung von gereinigtem Biogas (Biomethan) mit einem Methangehalt von mindestens 90 Vol.-% und Regenerierung beladener Adsorptionsmittel unter Verwendung von mindestens zwei Adsorbern, die feste Adsorptionsmittel als lose Schüttung enthalten, die abwechselnd beladen und mittels eines erwärmten Gasstromes regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, dass Trocknung und Regeneration als geschlossener Biogas-Kreislauf geführt werden, wobei als Adsorptionsmittel getrennte Schichten auf Basis Silicagel und Molekularsiebe eingesetzt werden, das zu trocknende Biogas zuerst die Silicagelschicht durchströmt, und zur Regenerierung des Adsorptionsmittels ausschließlich erwärmtes getrocknetes Biomethan mit einer Temperatur von bis zu 150°C eingesetzt wird, das nach dem Kontakt mit Adsorptionsmittel wieder in den Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zurückgeführt wird und nach erfolgter Regenerierung gekühltes, getrocknetes Biomethan mit dem Adsorptionsmittel in Kontakt gebracht wird, das anschließend wieder in den Ausgangsstrom an gereinigtem Biogas zurückgeführt wird, und während der Trocknung und Regenerierung anfallendes methanhaltiges Wasser wieder der Biogaserzeugung und/oder -reinigung zugeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem gereinigten Biogas (Biomethan) vor der Zuführung zum Adsorber eine Teilmenge an Wasser durch Kühlung entfernt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Silicagel aus mindestens zwei Schichten, einer unteren makroporösen und einer oberen mesoporösen Schicht gebildet wird, in einem Verhältnis von unterer zu oberer Schicht von 1:1 bis 1:4.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus Silicagel aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher Silicagele gebildet wird, wobei der Raum zwischen diesen beiden Schichten über eine externe Wärmequelle erwärmt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Regenerierung eingesetzte Biomethan mit einer Temperatur von 110 bis 150°C durch die Schüttung geleitet wird, wobei kontinuierlich die Temperatur des austretenden Biome-

thans gemessen wird und nach einem Anstieg der Austrittstemperatur auf 40 bis 50°C die Zufuhr von Biomethan abgeschaltet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zu trocknende Biogas drucklos oder mit geringem Überdruck bis zu 1 bar durch den Adsorber gepumpt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis erste Schicht (Silicagel) zu zweite Schicht (Molekularsiebe) 20:1 bis 3:1 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorptionsdauer 12 bis 14 Stunden beträgt und der Wasseranteil im getrockneten Biomethan bis auf unter 20 mg/Nm³ verringert wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die regenerierten Adsorbentien vor einer Wiederverwendung mit gekühltem Biomethan (Temperatur 5 bis 15°C) bis auf 10 bis 30°C abgekühlt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass während der Regeneration mindestens der untere Bereich des Adsorbers indirekt erwärmt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Regeneration des beladenen Adsorbers bei Unterdruck erfolgt.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/001116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/101669 A1 (ADSORPTION TECHNOLOGY IND LTD [JP]; IZUMI JUN [JP]; WANG HONG XIANG [J] 20 August 2009 (2009-08-20) the whole document	1-11
A	WO 2008/115079 A1 (FLOTECH LTD [NZ]; BETHELL WARWICK [NZ]) 25 September 2008 (2008-09-25) page 7, lines 3-10; claims 1-5; figure 2	1-11
A	EP 0 207 277 A1 (ALTVATER J) 7 January 1987 (1987-01-07) the whole document claim 1; figures	1-11
A	JP 2005 133939 A (OSAKA GAS CO LTD) 26 May 2005 (2005-05-26) abstract	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2011

Date of mailing of the international search report

06/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, Marco

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/001116

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009101669	A1	20-08-2009	NONE
WO 2008115079	A1	25-09-2008	EP 2134446 A1 23-12-2009 NZ 553992 A 31-10-2008 US 2010107872 A1 06-05-2010
EP 0207277	A1	07-01-1987	NONE
JP 2005133939	A	26-05-2005	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/101669 A1 (ADSORPTION TECHNOLOGY IND LTD [JP]; IZUMI JUN [JP]; WANG HONG XIANG [J] 20. August 2009 (2009-08-20) das ganze Dokument	1-11
A	WO 2008/115079 A1 (FLOTECH LTD [NZ]; BETHELL WARWICK [NZ]) 25. September 2008 (2008-09-25) Seite 7, Zeilen 3-10; Ansprüche 1-5; Abbildung 2	1-11
A	EP 0 207 277 A1 (ALTVATER J) 7. Januar 1987 (1987-01-07) das ganze Dokument Anspruch 1; Abbildungen	1-11
A	JP 2005 133939 A (OSAKA GAS CO LTD) 26. Mai 2005 (2005-05-26) Zusammenfassung	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juni 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/07/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, Marco

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/001116

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009101669 A1	20-08-2009	KEINE	
WO 2008115079 A1	25-09-2008	EP 2134446 A1	23-12-2009
		NZ 553992 A	31-10-2008
		US 2010107872 A1	06-05-2010
EP 0207277 A1	07-01-1987	KEINE	
JP 2005133939 A	26-05-2005	KEINE	